# ÉTUDE

N° 340

# SUR LE CUIVRE

## ET SES PRINCIPALES COMBINAISONS

AU POINT DE VUE

CHIMIQUE, PHARMACOLOGIQUE & TOXICOLOGIQUE

## SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

**le juin 1884**


PAR

**Achille GUIRAUD**

Né à Bize (Aude)


**Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe**


MONTPELLIER

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1884

## École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

### PROFESSEURS

MM. J. E. DIACON (I. P. ), DIRECTEUR *Chimie générale.*

J.-E. PLANCHON ✠ ✠✠ (I.P. ) *Histoire naturelle des médicaments.* / *Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P. )..... *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... *Pharmacie.*

A. IMBERT..... *Physique.*

### COURS COMPLÉMENTAIRES

MM. MASSOL, chargé du cours..... *Minéralogie.*

COURCHET, chargé du cours... *Matière médicale.*

B. CAUVY (I. P. ), professeur honoraire

### AGRÉGÉS

MM. TH. MALOSSE ✠.

G. MASSOL.

N...

N...

*Secrétaire :* F.-J. BLAISE

---

NOTA. — L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534908_0106

MEIS ET AMICIS

A. GUIRAUD.

# AVANT-PROPOS.

Le cuivre est, après le fer, l'un des métaux les plus employés.

C'est à cause de ses fréquents usages, soit au point de vue de la médecine, soit au point de vue des arts et de l'industrie, qu'il m'a paru intéressant de faire l'étude de ce métal et de ses principales combinaisons.

Ce travail comprendra trois parties :

Dans le premier chapitre, je m'occuperai spécialement de ce métal au point de vue chimique.

Dans la deuxième partie, je traiterai de l'emploi des principaux composés du cuivre au point de vue pharmacologique.

Enfin, dans la dernière partie, après avoir étudié l'action des combinaisons de ce métal sur l'économie, je terminerai en faisant connaître un procédé de dosage du cuivre et en indiquant le mode de préparation de la liqueur cupro-potassique, dont l'emploi est si fréquent pour le dosage de la glucose dans l'urine et de la lactose dans le lait.

Avant d'entrer en matière, je dois remercier publiquement M. le professeur Soubeyran, qui a bien voulu me fournir des documents qui m'ont été d'une très grande utilité. Que cet excellent Maître reçoive ici l'assurance de ma sincère gratitude.

# ÉTUDE SUR LE CUIVRE

## ET SES PRINCIPALES COMBINAISONS

### CHAPITRE 1er.

#### DU CUIVRE ET DE SES PRINCIPAUX COMPOSÉS AU POINT DE VUE CHIMIQUE.

*Historique.* — Le cuivre a été connu dès la plus haute antiquité. Ce métal que l'on rencontre à l'état natif devait, en effet, de bonne heure fixer l'attention des hommes. Cependant, ce n'est qu'allié à l'étain qu'il a été d'abord employé, puisque c'est le bronze qui fut la première substance métallique que les peuples de l'Europe et de l'Asie aient exploitée et travaillée. Ils préparaient cet alliage en fondant ensemble des minerais de cuivre et d'étain et coulant ensuite dans des moules la masse en fusion. Ainsi obtenu, le bronze possédait, il est vrai, des qualités remarquables pour l'industrie naissante de l'humanité ; mais il était trop fragile et trop cassant pour les usages auxquels il était destiné ; son emploi aurait donc été presque impossible, si les peuples de l'Asie n'avaient trouvé de bonne heure le moyen de lui faire acquérir une très grande dureté par la trempe, opération

qui consiste à plonger dans l'eau froide le métal porté au rouge-cerise.

Dès ce moment, l'usage du bronze devient universel et remplace partout la pierre et le silex pour la fabrication des haches, des épées, des poignards et des instruments aratoires et mécaniques; à l'époque de la pierre polie succède l'époque du bronze.

C'est par les mots d'*æs* et d'*airain* que le bronze fut d'abord désigné; Homère lui donna le nom de χαλκὸς et l'on peut ajouter que le σιδηρος des grecs que les traducteurs rendent par fer, n'était aussi le plus souvent qu'un alliage de cuivre et d'étain.

Si dans notre hémisphère, le bronze a été connu avant les métaux qui le constituent, dans le Nouveau-Monde, au contraire, l'emploi du cuivre a précédé celui du bronze, car les Indiens ont exploité de bonne heure les importantes mines de cuivre natif, qui existent sur les bords du lac supérieur, aux État-Unis.

Le mot cuivre a été tiré du latin *cuprum* et ce terme lui-même indique l'origine de ce métal, l'île de Chypre, parce que c'est de cette île que les Grecs et les Romains tirèrent la majeure partie de leur cuivre.

*Etat naturel.* — Le cuivre est un des métaux les plus répandus. Il existe dans la nature sous les formes les plus variées.

A l'état natif, on le rencontre rarement en cristaux isolés; on le trouve soit en petits octaèdres réguliers, groupés confusément et disséminés au milieu des sables comme en Bolivie, soit en amas considérables comme sur les bords du lac supérieur aux États-Unis.

Ses minerais sont presque aussi répandus que ceux de fer, mais avec moins de profusion. Ceux que l'on rencontre

le plus fréquemment sont : le *sulfure cuivreux pur* (chalcosine) et le *sulfure double de fer et de cuivre* (chalcopyrite). Le premier appelé cuivre gris par les mineurs est le plus riche de tous, mais on le trouve rarement en grande quantité. Il est en masses compactes d'un noir de fer et d'un éclat métallique peu prononcé. Le second appelé aussi *pyrite cuivreuse* ($Cu^2S$, $Fe^2S^3$) est le plus abondant de tous les minerais. Il se présente soit en masses compactes et concrétionnées, soit en cristaux octaédriques ou tétraédriques d'un jaune d'or foncé.

Il existe encore beaucoup d'autres minerais, mais on les rencontre plus rarement, ce sont :

La *cuprite* (cuivre rouge ou oxydulé) (oxyde cuivreux), la *chessylithe* (cuivre carbonaté bleu), la *malachite* (cuivre carbonaté vert), la *lunnite* et la *libethenite* (phosphate de cuivre), l'*aphanèse*, l'*olivénite*, la *tiroconite*, l'*erinite* et la *cornwallite* (arséniate de cuivre), l'*algadonite* et la *domeykite* (arséniures de cuivre), l'*atacamite* (cuivre muriaté, oxychlorure de cuivre hydraté), la *panabase* (sulfo-antimoniure de cuivre), la *phillipsite* (cuivre pyriteux hépatique), la *berzeline* (sélémine de cuivre), la *chrysocolle* (hydro-silicate de cuivre) et la *cyanose* (sulfate de cuivre naturel).

C'est en Angleterre qu'existent les mines de cuivre les plus considérables.

En France, elles sont peu nombreuses, on en trouve à Chessy et à St-Bel près Lyon, à Baigorry (Pyrénées), en Bretagne. Elles sont maintenant presque complètement épuisées.

La Suède et la Norwège, la Russie, l'Amérique du Nord, l'Allemagne exploitent aussi de très importantes mines de cuivre.

*Métallurgie.* — La fabrication du cuivre avait lieu autre-

fois dans le voisinage des gîtes métallifères ; de nos jours, les minerais extraits des différentes parties du monde sont le plus souvent traités dans des pays très éloignés. En France, on emploie les minerais provenant du Chili et du Pérou.

Les seuls minerais de cuivre assez abondants pour donner lieu à une exploitation régulière, sont : l'*oxydule*, le *carbonate cuivreux*, le *sulfure cuivreux*, et enfin le *sulfure double de cuivre et de fer* ou *cuivre pyriteux*.

On exploite aussi quelquefois certaines eaux, dites de cémentation, tenant en dissolution du sulfate de cuivre naturel (cyanose), lorsque celui-ci s'y trouve en quantité suffisante. On recueille ces eaux dans de grands bassins ; on les fait évaporer pour en retirer le sel ou bien on place au fond des bassins de la vieille ferraille qui sépare le cuivre à l'état métallique. Celui-ci se précipite sous la forme cristalline et l'acide sulfurique mis en liberté s'unit à une quantité équivalente de fer. Le cuivre qu'on obtient ainsi est nommé *cuivre de cémentation*. Il ne reste plus qu'à le soumettre au raffinage.

Quant aux minerais, leur traitement varie avec leur nature. Il est des plus simples pour l'oxydule, le carbonate et même le sulfure cuivreux, des plus difficiles au contraire pour le sulfure double de cuivre et de fer.

Pour les deux premiers, il suffit, en effet, de les faire fondre au contact du charbon dans des fourneaux à cuve avec des scories siliceuses. On obtient ainsi du *cuivre brut* appelé *cuivre noir*, qu'on débarrasse aisément des matières étrangères au moyen du raffinage.

Pour le sulfure cuivreux, le traitement n'en est guère plus compliqué. On soumet le minerai au grillage, le soufre brûle en donnant de l'acide sulfureux qui se dégage et le cuivre passe à l'état d'oxyde. On réduit ce dernier par le

charbon, sous l'influence d'une température élevée et le métal se trouve isolé.

Quant aux pyrites cuivreuses, elles exigent un traitement beaucoup plus long et beaucoup plus complexe.

Ce traitement est basé, d'une part, sur des grillages destinés à oxyder, autant que possible, les éléments du sulfure, puis sur une fonte faite avec une addition de quartz et quelquefois de charbon. Ce dernier agit comme réductif, en ramenant une partie des oxydes à l'état de cuivre noir; le quartz agit par sa puissante affinité, à ces hautes températures, comme dissolvant du protoxyde de fer et le garantit d'une réduction trop complète en l'entraînant dans une nouvelle combinaison à l'état de silicate ; enfin, les sulfures non grillés et les sulfates réduits à l'état de sulfure par le charbon, constituent une *matte*, qu'on peut considérer comme un nouveau minerai plus riche en cuivre que le minerai naturel et sur lequel on agit comme précédemment, jusqu'à ce qu'on obtienne une matte renfermant de 80 à 90 p. 100 de cuivre, que l'on désigne sous le nom de *cuivre noir*.

Deux méthodes sont généralement employées dans l'industrie pour le traitement des pyrites cuivreuses. La *méthode galloise* est suivie dans les usines qui emploient des minerais présentant toutes les variations de richesse et de composition ; les usines qui traitent des minerais à peu près constants dans leur nature et dans leur richesse, emploient la *méthode continentale*.

*Méthode Galloise.* — Cette méthode n'est guère employée qu'en Angleterre, pays où le prix de la houille est peu élevé, parce que tous les grillages et toutes les fusions étant réalisés au four à réverbère, elle nécessiterait des dépenses considérables en combustible.

Voici les parties essentielles de cette méthode:

Le minerai mélangé d'une forte proportion de pyrite de fer est grillé dans un four à réverbère. Ce grillage qui a pour but l'oxydation du minerai, ne doit être complet que pour des minerais pyriteux purs. Lorsqu'ils renferment de l'arsenic et de l'antimoine, il doit être fait à basse température dans un air peu oxydant et en présence d'une grande quantité de pyrite de fer pour éviter la formation d'arséniates et d'antimoniates fixes et indécomposables par la chaleur.

Le minerai grillé est mélangé avec les fondants nécessaires et des scories riches des opérations précédentes, et fondu dans un four à réverbère. Il se forme des scories qui viennent surnager à la surface et qu'on enlève au fur et à mesure de leur formation. Le résidu constitue une matte appelée *matte bronze*, qui renferme tout le cuivre et une proportion notable d'arsenic, d'antimoine et d'étain et environ 30 p. 100 de soufre.

Cette matte est grillée de nouveau à température réduite et avec un léger excès d'air pour volatiliser de l'arsenic et de l'antimoine, à l'état d'acide arsénieux et d'oxyde d'antimoine ; on fait suivre ce second grillage d'une nouvelle fonte avec une forte proportion de scories provenant de l'opération précédente.

On obtient ainsi une matte riche ou *matte blanche*, qui renferme encore de 21 à 22 p. 100 de soufre et une faible proportion de sulfure de fer.

Enfin, cette matte soumise au rôtissage donne le cuivre noir qu'on n'a plus qu'à affiner et raffiner.

*Méthode continentale.*— Cette méthode qui est suivie dans un grand nombre d'usines est aussi appelée méthode allemande.

On ajoute au minerai du sulfure de fer, quand il n'en contient pas naturellement assez pour que la proportion du

cuivre n'excède pas 8 p. 100; on le grille ensuite en grands tas et à l'air libre. Une partie du soufre brûle en donnant de l'acide sulfureux qui se dégage, une autre partie s'oxyde et forme de l'acide sulfurique qui reste combiné aux oxydes de fer et de cuivre. L'arsenic et l'antimoine sont expulsés à l'état d'acide arsénieux et d'oxyde d'antimoine. Le minerai ainsi oxydé, mélangé d'un fondant approprié à sa gangue et des scories riches des opérations précédentes est fondu dans un four à manche. L'oxyde de cuivre est réduit à l'état métallique et le peroxyde de fer à l'état de protoxyde qui se combine avec la silice pour former du silicate de fer qui est entraîné avec les scories. Les sulfures indécomposés et les sulfates transformés en sulfures s'emparent du cuivre à mesure de sa réduction. On obtient ainsi une matte qu'on casse en petits fragments et sur laquelle on opère comme précédemment. On réitère ces grillages et fontes alternatives jusqu'à ce qu'on ait amené la matte à être complètement convertie en cuivre noir.

Les deux grandes méthodes décrites ci-dessus sont les seules généralement employées, cependant des modifications leur sont apportées suivant la nature exceptionnelle des gangues et la proportion des impuretés d'un minerai de cuivre.

*Affinage.* — Le cuivre noir ainsi obtenu est encore très impur. Il renferme un peu de soufre et de fer et quelquefois des traces de plomb et d'antimoine. Une analyse de ce composé faite à Chessy a donné.

| | |
|---|---|
| Cuivre | 89,50 |
| Fer | 6,50 |
| Protoxyde de fer | 2,40 |
| Silice | 1,30 |
| Soufre | 0,34 |

La silice existe probablement combinée au protoxyde de fer à l'état de silicate.

Dans tous les procédés d'affinages qui sont suivis, l'essentiel est d'opérer sous l'influence d'une forte masse d'oxygène, car, d'une part, le cuivre s'oxyde peu, tandis que le soufre, le fer et autres métaux étrangers sont beaucoup plus oxydables, mais fortement enchaînés dans la combinaison, et, d'autant plus difficiles à enlever, qu'ils sont en moindre proportion.

On opère différemment suivant les pays. En Angleterre, on fait usage de fours à reverbères; à Chessy d'une sorte de fourneau à coupelle muni de soufflets; dans la plupart des usines d'Allemagne, de foyers d'affinage, aussi munis de soufflets et dans lesquels le cuivre se trouve recouvert de charbon.

Voici la description de l'affinage au petit foyer. Cette opération s'exécute dans un petit foyer qui se compose d'un creuset hémisphérique, revêtu à l'intérieur d'une brasque formée d'une partie d'argile et de deux parties de charbon. En outre, il est muni du côté opposé à la tuyère d'un trou de coulée pour donner issue aux scories qui résultent de l'opération. Lorsque le cuivre noir est en pleine fusion, on projette avec le soufflet une certaine quantité d'air à la surface. Il se dégage de l'acide sulfureux accompagné de vapeurs blanches d'oxyde d'antimoine, quand ce métal existe dans le cuivre. De plus, le bain ne tarde pas à se couvrir d'une couche de scories que l'on enlève. Les premières ont une teinte verdâtre, qui est due à la présence de l'oxyde de fer; les suivantes sont colorées en rouge foncé et très riches en oxyde de cuivre. On n'arrête l'action du vent qu'au moment où, un bouillonnement produit par un dégagement considérable de gaz sulfureux, indique que le métal fondu chargé d'oxydule de cuivre réagit sur le sulfure de cuivre.

Après le bouillonnement, l'affinage est terminé ; on éteint le foyer, on enlève la couche de scories qui surnage le bain et on procède au moulage des lingots, ou bien on verse sur le métal une quantité d'eau qui solidifie une portion de ce dernier sous forme de disque. On enlève ce disque, on jette encore de l'eau pour former un second disque qu'on enlève de nouveau et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il ne reste plus de métal dans le creuset. Ces disques ont une apparence et une couleur rouge violacé qui leur a valu le nom de *rosettes*, sous lequel on les désigne ordinairement.

*Raffinage.* — Le cuivre en lingots ou en rosettes retenant toujours de l'oxydule en dissolution est très peu malléable. Pour lui donner cette malléabilité qui est indispensable au cuivre employé par l'industrie on le soumet à une nouvelle opération, le raffinage.

On refond les lingots ou les rosettes dans un petit foyer semblable au précédent et quand leur fusion est complète, on les recouvre de petits charbons de bois et on donne le vent dont on augmente la quantité à mesure que le charbon est mieux allumé. De cette manière, l'oxydule est réduit progressivement et le métal acquiert la malléabilité désirée. On peut hâter la réduction de l'oxydule de cuivre, en brassant le bain avec une perche de bois vert.

Cette opération demande un tact singulier, pour bien saisir le moment où l'oxydule se trouve réduit, car bientôt le métal perd sa malléabilité en se combinant avec une petite quantité de carbone. Pour saisir cet instant précis, on plonge de temps en temps une tige de fer dans le bain et on en retire un petit dé de cuivre qu'on soumet au martelage. Le métal présente les qualités convenables, quand il a une texture soyeuse, une couleur rosée et qu'on peut le travailler au marteau sans se gercer. A ce moment, on arrête la fusion

et on le coule dans des moules qui lui donnent les formes usitées dans le commerce.

*Propriétés physiques.* — Le cuivre est d'une belle couleur rouge susceptible d'un très beau poli. Il possède une saveur *sui generis;* par le frottement entre les doigts, il acquiert une odeur désagréable très prononcée. C'est le plus sonore de tous les métaux ; il est aussi le plus ductile et le plus malléable. Réduit en feuilles très minces, il devient transparent et présente la couleur rouge à la lumière réfléchie et une belle couleur verte à la lumière transmise. Il cristallise dans le système cubique régulier. Il fond vers 1200° et se volatilise à une température plus élevée; sa vapeur brûle avec une flamme verte. Si on laisse refroidir le cuivre fondu, il cristallise. Suivant Scebeek, les cristaux qui se forment pendant le refroidissement du cuivre fondu, n'appartiennent pas au système régulier, mais au système rhomboédrique; tandis que les cristaux que l'on trouve dans le règne minéral et ceux que l'on obtient par la voie humide en précipitant le cuivre par le fer (*cuivre de cémentation*), appartiennent au système cubique ou octaédrique. La densité du cuivre fondu est de 8,85, celle du cuivre laminé ou forgé de 8,95. Hatchett a trouvé que le poids spécifique du cuivre de Fahlun le plus pur est de 8,895. Suivant Berzélius, la densité du cuivre fondu est de 8,83, celle du même cuivre tiré en un cylindre épais de deux lignes, de 8,9463, et celle du cylindre aplati dans sa longueur de 8,9587.

Le cuivre est très bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. La chaleur spécifique est, suivant Regnault, de 0,09515 entre 0° et 100°.

*Propriétés chimiques.* — A la température ordinaire, le cuivre ne s'oxyde pas quand l'air est sec; mais il s'altère

promptement à l'air humide ; il se produit alors une matière verte appelée communément *vert de gris*, mais qui est en réalité un hydrocarbonate de cuivre. Cette altération reste superficielle, parce que cette couche qui se forme également sur les alliages de cuivre et d'étain (bronze), protège le métal contre toute altération ultérieure. Au rouge, le cuivre se recouvre d'une couche d'abord brun-rouge, mais qui, peu à peu, prend une coloration noire : c'est de l'oxyde cuivreux anhydre.

L'ammoniaque détermine également l'oxydation du cuivre au contact de l'air ; l'oxyde de cuivre formé est dissous par l'ammoniaque qui se colore en bleu.

Le cuivre décompose l'eau à une température très élevée avec dégagement d'hydrogène. L'acide chlorhydrique concentré attaque peu le cuivre agrégé ; mais en le faisant bouillir avec ce métal finement divisé, ou bien en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sur du cuivre fortement chauffé, on obtient de l'hydrogène et du chlorure cuivreux. L'acide sulfurique étendu n'agit pas sur le cuivre; mais à chaud et concentré, il le dissout en dégageant de l'anhydride sulfureux, il reste du sulfate avec un peu de sulfure et de soufre. A son maximum de concentration, l'acide nitrique n'a pas d'action sur ce métal ; le cuivre reste passif; mais étendu, il l'attaque violemment en donnant du bioxyde d'azote : c'est le mode de préparation de ce gaz. L'eau régale le dissout avec énergie en donnant du chlorure.

Le chlore sec l'attaque assez facilement. Le brome, l'iode, le soufre, le sélénium, le silicium et les métaux se combinent avec le cuivre à la température du rouge ; à froid, il forme un amalgame avec le mercure.

D'après Berthelot, le cuivre attaque lentement le gaz sulfhydrique à froid, plus vite à 100° et rapidement à 550°.

Une dissolution de sel marin agit sur ce métal comme une

eau régale faible et le chlorure lentement ; cette action est plus vive lorsque la dissolution est étendue que concentrée ; ce qui explique la détérioration rapide du doublage de cuivre des vaisseaux et certains accidents qui se produisent parfois dans nos ménages. Les principes acides renfermés dans les substances grasses agissent assez promptement sur le cuivre ; aussi, voit-on les parois d'un vase de cuivre qui contient de l'huile se couvrir bientôt de vert-de-gris. Les acides végétaux, l'acide acétique, l'acide lactique et l'acide malique le corrodent aussi.

Le poids atomique du cuivre est 63,5 et son équivalent 31,75.

*Usages.*— Les usages du cuivre sont très nombreux dans l'économie domestique et dans les arts. Ses oxydes et ses sels colorés sont employés en pharmacie, en médecine et en peinture. Le sulfate et l'acétate principalement servent dans la teinture et l'impression. A petite dose, les sels cuivriques sont quelquefois prescrits contre les fièvres intermittentes, l'épilepsie, la gastralgie et divers accidents de la phtisie et de la syphilis.

Dans l'industrie, il reçoit une foule d'applications, soit seul, soit allié à d'autres métaux ; c'est le métal qui se prête le plus à la confection des vases destinés aux usages domestiques.

*Alliages.*— Le cuivre est le métal qui forme le plus grand nombre d'alliages ; les plus intéressants sont ceux qu'il forme avec le zinc et l'étain ; les principaux ont reçu le nom de *laitons* ou *cuivre jaune* et de *bronzes*.

*Laitons.*— La couleur de cet alliage est variable, parce que les deux métaux s'y trouvant combinés en proportion variable,

il en résulte qu'elle est d'un jaune plus ou moins vif quand le cuivre y domine, tandis qu'elle devient d'un blanc grisâtre lorsque c'est le zinc. De plus, cet alliage renferme presque toujours de petites quantités de plomb, de fer et d'étain, qui lui communiquent des propriétés particulières. Ainsi, par exemple, la présence du plomb l'empêche de *graisser* la lime, c'est-à-dire de boucher les petites cavités de cet outil, ce qui a toujours lieu dans le cas contraire ; le laiton est plus dur, plus ductile et plus malléable que le cuivre, s'altère beaucoup moins sous l'action de l'air, est plus propre au moulage et se travaille plus facilement au tour. Enfin, il est cassant à chaud et aisément fusible. Sa densité varie de 8,20 à 8,90 selon sa composition.

Le laiton n'existe pas dans la nature : on l'obtient, tantôt en unissant directement le cuivre avec le zinc métallique, tantôt en chauffant ensemble un mélange de charbon, de cuivre et de carbonate de zinc naturel (calamine). Le premier procédé s'exécute facilement en mettant le zinc au fond d'un creuset, le cuivre granulé par dessus, entourant le creuset de houille et faisant brûler la houille de la partie supérieure à la partie inférieure. La combinaison s'opère bien et sans perte sensible de zinc. Le second procédé n'est pas aussi simple, ni aussi sûr que le premier, parce que la calamine renferme assez souvent du silicate de zinc difficile à réduire, des carbonates de fer, de plomb, de chaux, de magnésie, de l'hydrate de fer et quelquefois de la galène. On peut remplacer la calamine par la *blende ;* le laiton qui en provient est tout aussi bon que celui qui est fait avec le carbonate naturel.

Le laiton destiné à être tourné, devant être un peu dur, afin de ne pas graisser la lime, on le compose de

Cuivre 64,60, zinc 35,70, plomb 1,50, étain 0,20.

Celui qu'on destine à la tréfilerie, exigeant une très grande tenacité, renferme:

Cuivre 64,20, zinc 35, plomb 0,40, étain 0,40.

Quand l'alliage doit être travaillé au marteau, on emploie environ:

Cuivre 70, zinc 30.

Enfin, dans les fonderies de la marine, on fabrique deux variétés de laiton, l'un de première qualité, en alliant 76 de cuivre et 24 de zinc, et l'autre de deuxième qualité en fondant ensemble 85 de cuivre, 14 de zinc et 1 de plomb.

Les autres alliages servent principalement à faire la bijouterie fausse. Les uns imitent l'or et les autres l'argent.

Les alliages désignés sous les noms de *similor*, *pinckbeck*, *or de Manheim et métal du prince Robert*, appartiennent à la première classe. Leur composition varie beaucoup ; mais ceux dont on fait principalement usage, présentent les éléments suivants:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cuivre | 80, | 84, | 86, | 88. |
| Zinc | 20, | 16, | 14, | 12. |

En ajoutant à ces alliages un peu de plomb, on leur donne un reflet qui, après le polissage, les fait ressembler à l'or vert; mais ils se trahissent toujours par leur pesanteur spécifique, leur odeur et leur oxydabilité au contact de l'air.

Le *chrysocale* ou *chrysocalque* est un autre alliage du même genre qui est ordinairement formé de

Cuivre 90,40, zinc 8, plomb 1,60;
ou bien Cuivre 86 à 88, zinc 8 à 6, étain 6.

Les alliages destinés à imiter l'argent portent le nom de cuivre blanc. De plus, chacun d'eux a reçu une dénomination particulière, due presque toujours au caprice des fabricants.

Les uns contiennent du nickel, qui leur donne leur couleur, les autres se rapprochent de la poterie d'étain.

Le tombac renferme :

Cuivre 97, zinc 2, arsenic 1.

*L'argentan, le maillechort, le métal d'Alger* se fabriquent de plusieurs manières. A Paris, on l'a fait pendant longtemps avec

Cuivre 65, nickel 16,80, zinc 13, fer 3,4, étain et cobalt 0,20.

*Bronzes.* — Les bronzes sont des alliages de cuivre et d'étain. Celui-ci combiné au cuivre a la propriété de communiquer à ce dernier une dureté considérable, aussi avant de connaître le fer, les anciens employaient-ils cet alliage pour fabriquer leurs armes et leurs outils. L'étain rend le cuivre jaunâtre et lui donne beaucoup de dureté sans lui faire perdre de sa ténacité. Aujourd'hui le bronze sert à la fabrication des bouches à feu, des cloches, des objets d'art, des médailles et des miroirs ; voici le tableau des principaux de ces alliages :

| | Cuivre | Étain | Zinc | Plomb | Fer |
|---|---|---|---|---|---|
| Bronze des canons | 90,1 | 9,9 | » | » | » |
| — des cloches (France) | 78 | 22 | » | » | » |
| — — (Angleterre) | 80 | 10,1 | 5,6 | 4,3 | » |
| — des cymbales et tamtams | 80 | 20 | » | » | » |
| — des timbres de pendules | 71 | 27 | » | » | 2 |
| — des miroirs de télescope | 67 | 33 | » | » | » |
| — des médailles | 95 | 4,91 | 0,09 | » | » |

Outre le zinc et l'étain, le cuivre forme encore de nombreux alliages avec les autres métaux.

Voici la liste des plus usités :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Monnaies d'or | Cuivre. | 900 | | |
| | Or. | 100 | | |
| Vaisselles et médailles | Cuivre. | 916 | | |
| | Or. | 84 | | |
| | | 1er titre | 2e titre | 3e titre |
| Bijouterie d'or (3 titres) | Cuivre | 920 | 840 | 750 |
| | Or | 80 | 160 | 250 |
| Monnaies d'argent (pièces de 5 fr.) | Cuivre. | 100 | | |
| | Argent. | 900 | | |
| Monnaies d'argent (pièces divisionnaires) | Argent. | 835 | | |
| | Cuivre. | 165 | | |
| Vaisselles et médailles d'argent | Argent. | 950 | | |
| | Cuivre. | 50 | | |
| Bronzes d'aluminium | Cuivre. | 900 | | |
| | Aluminium | 100 | | |

Ce dernier alliage est celui qui résiste le mieux aux agents chimiques, résistance qu'on peut regarder comme la conséquence du dégagement de chaleur considérable qui accompagne la combinaison du cuivre et de l'aluminium.

### COMBINAISONS DU CUIVRE.

Le cuivre forme deux séries de combinaisons. Étant diatomique, les deux atomicités du groupement $(Cu{=})''$, peuvent être saturées chacune par un radical monoatomique et donner naissance à des composés auxquels on a donné le nom de composés au *maximum* ou composés *cuivriques ;* ou bien, encore, deux atomes de cuivre mis en présence peuvent s'unir chacun par un de leurs centres d'attraction et donner le groupement $\begin{matrix} Cu \\ | \\ Cu \end{matrix}\!>$ qui est aussi diatomique, et qui par la

saturation des deux atomicités libres, donne naissance à des composés appelés composés au *minimum* ou *composés cuivreux*.

Les sels cuivreux sont peu stables et se transforment facilement en sels cuivriques.

Lorsque les atomicités, soit du groupement Cu=, soit du groupement $\left.\begin{matrix}\mathrm{Cu}\\ \mathrm{Cu}\end{matrix}\right\rangle$ sont saturées par de l'ammoniaque, on obtient la série très nombreuse et très compliquée des combinaisons ammoniacales du cuivre.

### CHLORURES DE CUIVRE.

Avec le chlore, le cuivre donne deux composés, le chlorure cuivreux et le chlorure cuivrique.

*Chlorure cuivreux* ($Cu^2Cl^2$). — On connaît plusieurs procédés pour l'obtenir. Dans les laboratoires, on emploie le suivant: on fait bouillir du cuivre divisé dans l'acide chlorhydrique très concentré ; on ajoute de temps en temps de l'acide nitrique pour faciliter la dissolution du métal : il y a d'abord formation de chlorure cuivrique, qui est réduit à l'état de chlorure cuivreux par un excès de cuivre. Il faut donc avoir soin de cesser l'addition de l'acide azotique avant que tout le cuivre soit dissous. On a d'abord une liqueur brune qui devient presque incolore par une longue ébullition, et qui n'est autre chose qu'une dissolution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique. On l'étend de beaucoup d'eau et on obtient un précipité blanc de chlorure cuivreux qu'on conserve sous l'eau.

Quelquefois on ajoute de l'oxyde cuivrique, et on fait

bouillir jusqu'à disparition complète de ce dernier. (Il est inutile dans ce cas d'ajouter de l'acide nitrique.)

On l'obtient encore, soit en faisant brûler un excès de cuivre dans du chlore, soit en dissolvant de l'oxyde cuivreux dans l'acide chlorhydrique, soit par la réduction du chlorure cuivrique.

Il se présente sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique. A la lumière, elle devient violette, puis bleue. Se dissout aussi dans l'ammoniaque.

Avec l'acide nitrique, il s'oxyde violemment en donnant des vapeurs rutilantes. Il est réduit au rouge par l'hydrogène; donne des oxychlorures avec les oxydes de cuivre.

*Chlorure cuivrique* ($CuCl^2$). — Le chlorure cuivrique est toujours un produit de laboratoire. On peut l'obtenir sous deux formes: anhydre ou hydraté. Le premier possède une couleur brun-jaunâtre, le second cristallise en aiguilles prismatiques vertes avec deux molécules d'eau. Anhydre, on l'obtient, soit par la combustion du cuivre dans un excès de chlore, soit par la calcination du chlorure hydraté.

C'est un corps déliquescent, très soluble dans l'eau et l'alcool, fusible, décomposable au rouge en chlore et chlorure cuivreux.

Hydraté, on l'obtient en dissolvant de l'oxyde cuivrique dans de l'acide chlorhydrique, faisant évaporer et cristalliser la solution. La solution aqueuse est vert-émeraude, si elle est concentrée, bleue si on l'étend. Certains métaux précipitent de cette solution, soit le cuivre, soit son protochlorure.

L'éther et le sucre le réduisent, surtout sous l'influence de la lumière. Avec l'ammoniaque, il donne du chlorure double de cuivre et d'ammonium, qui est employé en médecine.

## OXYDES DE CUIVRE.

Le cuivre forme avec l'oxygène plusieurs composés.

L'oxyde cuivreux ou oxydule de cuivre et l'oxyde cuivrique seuls nous intéressent.

*Oxyde cuivreux.* – Il a été découvert par Chènevix. Il existe dans la nature, soit en petits octaèdres ou sous la forme de filets capillaires qu'on trouve çà et là dans les dépôts de cuivre pyriteux, de sulfure et de carbonate de cuivre appartenant aux diverses sortes de terrains, soit en veines ou en petits amas dans les roches environnantes ou dans la gangue des filons. Il constitue rarement des dépôts considérables et se rencontre alors à la partie inférieure des terrains secondaires avec le carbonate de cuivre (Chessy, près de Lyon, Monts Altaï). Il est fréquemment mélangé d'oxyde de fer. Dans l'Oural et dans l'Amérique du Sud, on rencontre de beaux gisements de cuivre oxydulé.

Dans les laboratoires, on peut l'obtenir de différentes manières :

1° En calcinant au rouge un mélange de cinq parties d'oxyde cuivrique avec quatre parties de cuivre très divisé. La moitié de l'oxygène et de l'oxyde cuivrique se porte sur le cuivre métallique et la masse n'est plus que de l'oxyde cuivreux pur.

2° En faisant bouillir de l'acétate de cuivre avec de la glucose.

3° D'après Becquerel, on peut l'obtenir sous forme cristalline en décomposant une dissolution de nitrate cuivrique par une action hydroélectrique tellement faible, que le cuivre n'est réduit qu'à l'état d'oxyde cuivreux.

Cet oxyde est rouge, fusible, facilement réductible par l'hydrogène et le carbone. Il est inaltérable à l'air. La densité varie de 5,749 à 6,093. Chauffé au contact de l'air, il devient brun et passe à l'état d'oxyde cuivrique. L'acide sulfurique étendu le transforme en oxyde cuivrique auquel il s'unit, et en cuivre pulvérulent qui se dépose. Les acides nitrique et chlorhydrique le dissolvent, le premier en donnant du bioxyde d'azote et un nitrate, le second en donnant de l'eau et un protochlorure.

L'ammoniaque le dissout d'une manière très sensible: la dissolution est incolore, mais elle s'oxygène promptement à l'air et prend une belle teinte bleue.

*L'hydrate cuivreux* s'obtient en précipitant par la potasse les dissolutions cuivreuses. On a ainsi un précipité jaune, qui se transforme en oxyde cuivrique au contact de l'air.

*Oxyde cuivrique* (CnO). — Cet oxyde existe à l'état natif et constitue la *mélakosine* ou *cuivre noir*. On l'obtient soit en brûlant du cuivre à l'air libre (il se forme à la surface du métal une couche noire d'oxyde qui, détachée et calcinée, donne de l'oxyde pur), soit en calcinant le nitrate jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes. Dans le premier cas, il est beaucoup plus dense et beaucoup plus lourd que dans le second. Il constitue une poudre noire dont la densité varie de 5,95 à 6,25.

A une très haute température, il fond et sa cassure devient cristalline; exposé à l'air, il absorbe la vapeur d'eau et l'acide carbonique. Il est facilement réduit par l'hydrogène et le charbon. Dans les deux cas, il y a production de lumière sensible. Il se dissout facilement dans les acides avec dégagement de chaleur; ces dissolutions sont d'une belle couleur bleue ou verte et donne par l'évaporation des sels cuivriques ayant la même couleur. La potasse et la soude ne dissolvent

pas l'oxyde cuivrique par la voie humide; si, au contraire, on le chauffe jusqu'au rouge avec ces alcalis, il s'y unit et la combinaison est verte ou bleue. Une dissolution ammoniacale le dissout en se colorant en bleu ; cependant, il n'y devient très soluble que sous l'influence des acides ou des sels ammoniacaux.

L'*hydrate cuivrique* s'obtient quand on ajoute peu à peu un grand excès de potasse à une dissolution d'un sel cuivrique. On a un précipité bleu d'hydrate cuivrique, qui perd de l'eau et se transforme en oxyde cuivrique anhydre noir, lorsqu'on fait bouillir la liqueur dans laquelle il est en suspension. Il se dissout dans l'ammoniaque en la colorant en bleu intense.

### SULFURES DE CUIVRE.

Le soufre forme avec le cuivre deux sulfures: le sulfure cuivreux et le sulfure cuivrique.

*Sulfure cuivreux* ($Cu^2S$).— Il existe à l'état naturel, tantôt en cristaux dans les mines de cuivre pyriteux comme en Cornouailles ; tantôt en masses considérables et susceptibles d'exploitation, comme en Sibérie, en Saxe, en Suède et dans le pays de Cornouailles; tantôt combiné avec le sesquisulfure de fer, tantôt uni à des arséniures et des antimoniures métalliques. On l'appelle *chalcosine*, *rédruthite* ou *cuivre vitreux*.

Artificiellement, on l'obtient:

1° En chauffant dans un creuset ou dans un matras un mélange de deux parties de cuivre et de une partie de soufre. Au moment où les deux corps se combinent, il y a dégagement de chaleur et de lumière. Presque toujours la masse contient un excès de cuivre; mais en la pulvérisant et la

chauffant de nouveau jusqu'au rouge avec la moitié de son poids de soufre, le cuivre se trouve complètement sulfuré.

2° En faisant fondre du soufre avec de l'oxyde cuivrique.

3° En réduisant le sulfure cuivrique par l'hydrogène ou rouge blanc.

Le sulfure cuivreux est un corps solide, gris de plomb, cristallisant en prismes hexaèdres réguliers modifiés de diverses manières. Il est plus fusible que le cuivre. Il est indécomposable par la chaleur. A la température ordinaire, il est sans action, sur l'oxygène sec et sur l'oxygène humide; à une douce chaleur, il l'absorbe en donnant naissance à de l'acide sulfureux et à un sous-sulfure; à une haute température, il l'absorbe également en donnant du gaz sulfureux et de l'oxyde cuivrique. Il est entièrement réduit par le charbon. Il s'unit facilement aux sulfures de fer, de plomb, de bismuth, d'antimoine et d'argent. Uni au sulfure de fer, il constitue la pyrite cuivreuse qui est très abondante à Saint-Bel près Lyon, à Freyberg, en Hongrie, en Bohême, etc.

*Sulfure cuivrique.* — Il existe à l'état naturel sous le nom de *covelline*.

On l'obtient artificiellement en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'un sel cuivrique ou bien en broyant du sulfure cuivreux avec de l'acide nitrique à froid. Humide, il est complètement noir; sec, il est noir verdâtre. Chauffé en vase clos, il donne du sulfure cuivreux. Oxydé par l'acide nitrique, il donne un sulfate. L'acide chlorhydrique concentré donne de l'hydrogène sulfuré, du soufre et du chlorure cuivrique. Il est insoluble dans l'eau, dans la potasse et les sulfures.

### SULFATE DE CUIVRE.

Il existe à l'état naturel (cyanose); il est le résultat de la décomposition des sulfures cuivreux.

Le sulfate de cuivre est anhydre ou hydraté.

Anhydre, on l'obtient en chauffant au-dessus de 230° le sulfate de cuivre du commerce. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche, très hygrométrique qui bleuit de nouveau en s'hydratant. Il est soluble dans l'acide sulfurique concentré. Il absorbe fortement le gaz chlorhydrique en s'échauffant et donne une masse couleur chocolat qui dégage tout son acide chlorhydrique par la chaleur, mais qui, dissoute dans l'eau, laisse du chlorure cuivrique et de l'acide sulfurique libre.

Hydraté, le sulfate de cuivre est le plus important des sels de cuivre. On l'obtient :

1° En grillant les pyrites cuivreuses au contact de l'air. Lorsque l'oxydation est terminée, on lessive les matières, on concentre les eaux de lavage et on fait cristalliser. Ainsi obtenu, il est toujours mélangé de sulfate de fer.

2° En faisant agir directement le soufre sur le cuivre porté au rouge dans un four, il se forme d'abord du sulfure, qu'un courant d'air oxydant transforme en sulfate. On plonge le cuivre encore chaud dans l'eau, qui dissout le sulfate formé et remet le cuivre à nu. On répète l'opération ci-dessus jusqu'à transformation de tout le cuivre en sulfate.

3° En traitant directement le cuivre par l'acide sulfurique concentré ; celui-ci passe à l'état d'acide sulfureux en cédant de l'oxygène au métal, qui s'oxyde et se combine avec une portion de l'acide sulfurique non décomposé.

4° Dans les laboratoires, on l'obtient comme produit accessoire de la préparation de l'anhydride sulfureux.

Le sulfate de cuivre que l'on trouve depuis quelques années dans le commerce, provient de l'affinage des matières d'or et d'argent, dans lesquelles on décompose le sulfate argentique, sous l'influence de l'eau chauffée à l'ébullition par des lames de cuivre. Le sulfate de cuivre qui se produit alors est retiré de la liqueur par l'évaporation qui l'amène à l'état cristallin.

Le sulfate de cuivre du commerce renferme toujours un peu de sulfate ferreux ; lorsque la proportion de ce dernier corps est un peu élevée, il porte le nom de *vitriol de Saltzbourg*.

Ce sel est en beaux cristaux bleus, qui sont des prismes obliques à base parallèlogramme, renfermant cinq molécules d'eau de cristallisation. Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Sa solubilité dans l'eau croît avec la température. D'après Brandes et Firnhaber, 1 partie de sulfate de cuivre se dissout dans 3 parties, 52 d'eau à 4° et dans 0, p. 55 à 100°. Cette dissolution rougit le tournesol et a un goût styptique très désagréable.

A l'air il s'effleurit, perd deux molécules d'eau et se recouvre d'une poudre blanche. Chauffé à 300°, il perd 4 molécules, enfin vers 250°, il perd la dernière molécule et constitue le sulfate anhydre décrit ci-dessus. Si on le chauffait plus fortement, il se décomposerait en oxyde cuivrique, oxygène et anhydride sulfureux et donnerait même, d'après M. Bussy, de l'acide sulfurique anhydre.

L'hydrogène et le charbon le réduisent à une température élevée. Une solution très concentrée d'acide chlorhydrique le dissout en donnant un liquide vert, qui laisse du chlorure cuivrique par l'évaporation.

Le cuivre est précipité de la solution de son sulfate, par

le zinc, le fer et le phosphore; d'après Wœhler, ce dernier forme en même temps un peu de phosphure de cuivre noir pulvérulent.

Le sulfate de cuivre du commerce renferme généralement 5 molécules d'eau; on peut, cependant, en employant certains procédés, l'obtenir cristallisé avec 1, 2, 6 et même 7 molécules.

Si on pulvérise le sulfate ordinaire et qu'on le dessèche dans le vide à 38°, on obtient le composé $SO^4Cu,H^2O$, qui est une masse verdâtre qui perd le reste de son eau de 220° à 240°. Si au lieu de dessécher à 38°, on opère à 20°, on a le composé $SO^4Cu,2H^2O$. Si à une dissolution sursaturée de sulfate ordinaire, on ajoute une trace de sulfate de nickel opaque, on a le composé $SO^4Cu,6H^2O$. Enfin, le sulfate de cuivre avec 7 molécules d'eau ($SO^4Cu,7H^2O$) se forme en présence des cristaux de sulfate de fer ordinaire. L'addition d'un cristal de sulfate à 5 molécules d'eau détruit immédiatement ces deux dernières modifications.

Avec les sulfates alcalins, le sulfate de cuivre forme des sels doubles qui cristallisent très facilement.

*Usages.* — Les usages du sulfate de cuivre sont très nombreux. En médecine, il est employé comme vomitif et escharotique. Dans l'industrie, il est la base de la teinture en noir sur la laine et sur la soie; il sert, en outre, à produire des couleurs violettes ou lilas; il est aussi employé pour la préparation du vert de Scheele et des cendres bleues artificielles. On en fait usage dans la galvanoplastie, les piles de Daniel, etc. En agriculture, on l'emploie pour chauler le blé.

*Sulfate de cuivre ammoniacal* ($SO^4Cu, 4NH^3+H^2O$). — Il s'obtient de la manière suivante: on pulvérise le sulfate de

cuivre cristallisé et l'on verse de l'ammoniaque concentré sur la poudre, jusqu'à ce que ce sel soit entièrement dissous. On ajoute à la liqueur ammoniacale de l'alcool à 95° et l'on recueille le précipité bleu cristallin qui se forme ; on lave le dépôt à l'aide d'une petite quantité d'alcool à 95° et on le fait sécher promptement entre des feuilles de papier, à l'abri du contact de l'air. Ce sel doit être conservé dans des vases de verre exactement bouchés ; si l'on opère lentement sa dessiccation, il perd de l'ammoniaque avant que tout l'alcool soit évaporé.

Si l'on veut avoir ce sel nettement cristallisé, il faut employer un des procédés suivants :

1° On introduit la dissolution cupro-ammoniacale dans un vase long et étroit et l'on verse lentement de l'alcool à la surface, de façon que le mélange se produise graduellement (Codex).

2° On dirige un courant de gaz ammoniaque à travers une dissolution saturée et chaude de sulfate de cuivre, jusqu'à ce que celle-ci refuse d'en absorber davantage. Le sel cristallise par refroidissement.

Il se présente sous la forme d'aiguilles transparentes d'un bleu foncé appartenant au type orthorhombique. Ces cristaux se dissolvent dans une partie et demie d'eau froide.

Une dissolution très concentrée de sulfate de cuivre ammoniacal se décompose par l'affusion d'une grande quantité d'eau et abandonne un dépôt de sulfate de cuivre basique.

Ce sel est très employé en médecine.

### NITRATE DE CUIVRE.

Ce sel s'obtient en dissolvant le cuivre, son oxyde ou son carbonate dans l'acide nitrique. La solution est d'abord verte, puis elle devient bleue; on évapore la dissolution jusqu'à ce qu'elle ait atteint une consistance sirupeuse, on l'étend d'eau, on filtre, on évapore de nouveau jusqu'à un grand degré de concentration et on l'abandonne à la cristallisation.

Les cristaux obtenus à une température de 20 à 25° ont pour formule $(AzO^3)^2Cu$, $3H^2O$ suivant Graham, Gladstone et Ordway, et $(AzO^3)^2Cu$, $4H^2O$ suivant Gerhardt. Cet hydrate fond à 114° et se détruit à 170° en donnant de l'acide nitrique et un sel basique pour résidu.

Le nitrate cuivrique est soluble et même déliquescent dans l'eau. Il se dissout dans l'alcool en le colorant en bleu (*caractère distinctif d'avec le sulfate*). Le carbone le réduit avec explosion. Chauffé fortement, il dégage des vapeurs rutilantes et laisse comme résidu de l'oxyde cuivrique noir (*c'est un des modes de préparation de ce dernier sel*).

Son action sur l'étain est très énergique. Lorsqu'on entoure un cristal de ce sel avec une lame d'étain, l'action est quelquefois si vive qu'il y a apparition de lumière.

### CARBONATES DE CUIVRE.

On rencontre dans la nature trois carbonates de cuivre :

1° Un carbonate neutre appelé *mysorine* qu'on n'a pu encore obtenir artificiellement et qui paraît être une *malachite* déshydratée.

2° Un hydro-carbonate appelé *malachite* (cuivre carbonaté vert), qu'on rencontre rarement en cristaux. Ce minerai se présente quelquefois sous la forme de houppes soyeuses ; généralement, on le rencontre en masses concrétionnées ou en enduits et incrustations à structure fibreuse et rubanée d'un beau vert. La malachite accompagne ordinairement les autres minerais de cuivre. Les plus beaux morceaux concrétionnés viennent de la Sibérie.

Artificiellement, on l'obtient en versant du carbonate de soude dans une dissolution chaude de sulfate de cuivre et laissant déposer. Le précipité se rassemble en une poudre verte utilisée en peinture sous le nom de *vert minéral*. On doit opérer à chaud, parce qu'à froid on obtiendrait un hydro-carbonate de cuivre ayant pour formule $CO^3Cu$, CuO, $2H^2O$, et à chaud, il perd la moitié de son eau d'hydratation et devient $CO^3Cu$ CuO, $H^2O$.

Chauffé à 200°, il perd de l'acide carbonique tout en gardant son eau.

3° Un hydro-carbonate sesquicuivrique appelé *azurite* ou *chessylithe* (cuivre carbonaté bleu) qui se présente en cristaux brillants ou en masses compactes et terreuses d'un beau bleu. Ces cristaux réduits en poudre, sont employés dans la fabrication des papiers peints, sous le nom de *bleu de montagne* ou de *cendres bleues naturelles*.

En Angleterre, on fabrique de grandes quantités de *cendres bleues artificielles* en précipitant une dissolution de sulfate de cuivre par de la chaux; ce produit convenablement préparé, a plus d'éclat que les cendres bleues naturelles.

Exposée à l'air, l'azurite verdit; bouillie avec l'eau, elle se décompose comme la malachite; avec une solution de bicarbonate de soude, elle se dissout et dépose à froid un précipité vert de malachite.

### ACÉTATES DE CUIVRE.

On connaît plusieurs acétates de cuivre; deux seuls nous intéressent, ce sont: l'acétate neutre et l'acétate bibasique. Ce dernier forme la majeure partie du vert-de-gris.

*Acétate neutre* (Diacétate cuivrique, verdet cristallisé), $(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O$. — On l'obtient en mêlant des dissolutions chaudes de sulfate de cuivre et d'acétate de soude ou de plomb. Il cristallise par le refroidissement, en prismes obliques à base rhombe d'un vert bleuâtre. On le purifie par une nouvelle cristallisation.

On peut l'obtenir directement, en faisant dissoudre de l'oxyde de cuivre ou du vert-de-gris dans l'acide acétique.

Il a une saveur métallique désagréable ; il se dissout dans cinq fois son poids d'eau bouillante ; il est peu soluble dans l'alcool.

Si l'on chauffe le sel à 140°, il perd son eau ; à 240°, il se développe de l'acide acétique cristallisable; à 270°, il se dégage des vapeurs d'acétate cuivreux et d'acétone ; enfin, à 330° il est complètement décomposé ; il ne reste plus que du cuivre métallique très divisé et du charbon.

Dans le commerce, ce sel est connu sous les différents noms de *verdet*, *vert-de-gris cristallisé*, *cristaux de Vénus* et de *vert-de-gris distillé*. Il contient environ 9 p. 100 d'eau de cristallisation. 100 parties de ce sel calciné au contact de l'air dans une capsule de platine ou de porcelaine doivent laisser un résidu de 39,61.

*Acétate bibasique* (Acétate bicuivrique, vert-de-gris, verdet de Montpellier). — Il forme la majeure partie du verdet de

Montpellier, qu'on obtient de la manière suivante: On abandonne à l'air des lames de cuivre empilées avec du marc de raisin : l'alcool s'oxyde, passe à l'état d'acide acétique, sous l'influence duquel il se forme de l'oxyde de cuivre qui se combine à l'acide formé. Au bout de 15 jours à trois semaines, les lames du métal sont recouvertes d'une couche de vert-de-gris ; on détache celui-ci et on le pétrit avec un peu de vinaigre pour le mettre en boule qu'on dessèche ensuite au soleil.

A Grenoble, on l'obtient en arrosant le cuivre avec du vinaigre chaud.

Le verdet est un mélange d'acétate bibasique, sesquibasique et tribasique. Ces différents acétates sont employés dans la peinture à l'huile; ils servent aussi dans la teinture et l'impression où ils jouent le rôle de mordant et plus fréquemment d'oxydants.

Le vert-de-gris se présente dans le commerce sous deux aspects différents : il forme tantôt une masse d'un bleu clair, parsemée d'une foule de paillettes cristallines, tantôt une masse verdâtre dans laquelle les paillettes cristallines sont moins prnoncées. Ces différences dans la nuance correspondent à des degrés différents d'hydratation.

Comme l'eau ne dissout que 56 p. 100 de ce produit, il est sujet à être frelaté. Il sera exempt de matières étrangères si, traité par l'acide nitrique pur et étendu d'eau, il s'y dissout complètement sans produire d'effervescence sensible. Dans ce cas, la dissolution ne précipite ni par le chlorure de baryum, si elle ne contient pas de sulfate, ni par le nitrate d'argent si elle ne contient pas de chlorure; enfin, en dirigeant dans cette même dissolution nitrique un courant d'hydrogène sulfuré pour en précipiter tout le cuivre, on obtient par filtration une liqueur qu'on fait évaporer et le résidu calciné doit disparaître complètement.

### ARSÉNITE DE CUIVRE

L'arsénite de cuivre (vert de Scheele, vert de Suède), s'obtient quand on verse une dissolution d'arsénite de potasse dans une dissolution bouillante de sulfate de cuivre; il se produit un précipité vert très recherché en peinture et connu sous le nom de vert de Scheele.

Si on le chauffe, il se dégage de l'acide arsénieux, de l'eau et l'on a, comme résidu de l'oxyde de cuivre, de l'arséniure et de l'arséniate.

L'ammoniaque le dissout.

Les divers produits commerciaux connus sous le nom de vert de perroquet, vert suisse, ne sont que des variétés du vert de Scheele.

Le *vert de Schweinfurt* est un acéto-arsénite de cuivre.

Si l'on verse du verdet délayé dans de l'eau tiède, dans une solution bouillante d'acide arsénieux, on a un précipité vert jaunâtre qui n'est que de l'arsénite de cuivre; mais si l'on prolonge l'ébullition en ayant soin d'ajouter de l'acide acétique, il devient peu à peu cristallin et prend une teinte verte: c'est le vert de Schweinfurt.

Il est insoluble dans l'eau. Les alcalis et les acides énergiques le décomposent complètement.

Il est employé dans l'industrie à cause de sa belle couleur. Les papiers peints, les fleurs artificielles, les étoffes légères en consomment de grandes quantités.

## CHAPITRE II.

### PHARMACOLOGIE.

Le cuivre et ses combinaisons sont employés en médecine quelquefois à l'intérieur, le plus souvent à l'extérieur.

La limaille de cuivre, le bioxyde, le sulfate, le sulfate ammoniacal et l'acétate bibasique sont seuls employés.

La *limaille de cuivre* a été recommandée contre la rage par Cothénius qui a préservé 14 hommes et en a guéri 2. Il la fait prendre avec un peu de beurre, six heures au plus tard après la morsure.

*Bioxyde de cuivre.* — Ce sel a été employé comme résolutif puissant par Hope qui recommande la pommade suivante :

| | |
|---|---|
| Oxyde de cuivre..... | 0,05 à 0,10 |
| Axonge ..... | 4 |

Cette pommade a été également préconisée pour détruire les taies de la cornée.

*Sulfate de cuivre.* — Le sulfate de cuivre du commerce renfermant toujours du sulfate ferreux doit être purifié. Pour cela, on le chauffe avec un peu d'acide azotique pour peroxyder le fer et l'on fait bouillir la liqueur avec un excès d'hydrate cuivrique pour déplacer l'oxyde de fer; on filtre et on fait cristalliser. C'est un des composés du cuivre les plus employés en médecine.

A l'intérieur, il a été administré : 1° comme émétique, dans quelques empoisonnements et contre le croup ; dans ce der-

nier cas avec succès. On le fait prendre à la dose de 0,01 à 0,02 toutes les 10 minutes jusqu'à ce que les vomissements arrivent ; 2° comme stimulant dans quelques affections catarrhales, dans l'épilepsie, la danse de Saint-Guy et les fièvres intermittentes rebelles.

A l'extérieur, il est beaucoup plus usité : suivant les doses, il agit comme astringent résolutif, cathérétique ou même caustique.

Dans la chirurgie ophthalmologique, on emploie fréquemment comme cathérétique, les crayons de sulfate de cuivre.

Divers procédés ont été proposés pour la préparation de ces crayons, voici les principaux :

1° On triture dans un mortier à chaud :

| | |
|---|---|
| Sulfate de cuivre porphyrisé..... | 4 |
| Borax pulvérisé ..... | 1 |

La masse se ramollit par l'eau de cristallisation mise en liberté. Cette masse plastique, qu'on dispose facilement en cylindres durcissant vite, il faut opérer rapidement ou ajouter quelques gouttes d'eau (Calmberg, 1875).

2° On réduit le sulfate en poudre grossière, on le chauffe à 150° pour enlever presque toute l'eau de cristallisation et on le pulvérise finement. On ajoute ensuite par petites quantités l'eau perdue, on fait au mortier une pâte de consistance pilulaire et on moule en cylindres. Si la pâte est trop molle, on ajoute du sulfate de cuivre en poudre pour amener à consistance convenable (Schoul, 1875).

3° On use les cristaux sur une pierre avec un peu de sable humide et on leur donne la forme de crayon (c'est le meilleur procédé).

4° On fait fondre le sulfate de cuivre et on le coule dans des lingotières (Steffen). Ce procédé ne réussit pas aisément quand on opère sur de petites quantités de matière.

5° Un bon procédé est le suivant indiqué par M. Weber (*Archives de pharmacie*, février 1879, p. 160). Il consiste à remplir des moules faits avec du papier à filtrer avec du sulfate de cuivre anhydre et à faire reprendre à ce dernier son eau de cristallisation en les enroulant dans un morceau de vieille toile préalablement humectée d'eau. Au bout de quelques heures, le sulfate de cuivre a repris son eau de cristallisation. Les crayons sont alors détachés de leur étui, essuyés et laissés à l'air pour les dessécher.

On prépare encore avec le sulfate de cuivre une pommade, un collyre, une pâte caustique ; cette dernière est obtenue par le docteur Payan en prenant :

| | |
|---|---|
| Sulfate de cuivre en poudre fine | Q. V. |
| Jaune d'œuf | Q. S. |

faisant une pâte molle et l'étendant sur une rondelle de sparadrap ou du linge. Cette pâte a l'avantage de ne pas former d'eschare profonde et par suite de ne pas donner lieu à des cicatrices vicieuses.

En médcine vétérinaire, on emploie quelquefois une liqueur contre le piétin et la liqueur de Villate : pour obtenir cette dernière, prendre :

| | |
|---|---|
| Sulfate de cuivre | 60 |
| — de zinc | 60 |
| Sous-acétate de plomb liquide | 620 |
| Vinaigre blanc | 800 |

mélanger et agiter avant de s'en servir.

Comme collyre, on emploie une dissolution de 4 gr. de pierre divine dans un litre d'eau. Elle s'obtient en faisant fondre :

| | |
|---|---|
| Sulfate de cuivre cristallisé | 100 |
| Nitrate de potasse | 100 |
| Alun de potasse | 100 |
| Camphre | 5 |

et coulant la masse fondue.

L'association du camphre au sulfate de cuivre est bonne ; mais dans la pierre divine, le camphre est en proportion insuffisante et se volatilise en partie.

Bouchardat emploie de préférence la formule suivante, qui est très efficace contre les ophthalmies chroniques :

| | |
|---|---|
| Sulfate de cuivre | 1 |
| — de zinc | 2 |
| Camphre en poudre | 1 |
| Eau | 1000 |

F. S. A.

Le sulfate de cuivre est aussi employé en injection à la dose de 0,05 à 0,10 par 100 gr. d'eau distillée.

*Sulfate de cuivre ammoniacal.*— Ce sel est un excitant énergique. On l'a vanté contre l'épilepsie et la danse de St-Guy. On commence par 0 gr. 01 et l'on va jusqu'à 0,10 à 0,15 par jour. On l'administre sous forme de pilules ou de prises. Trousseau le donne en potion associé au laudanum de Sydenham.

Comme collyre excitant et énergique, on emploie l'*Eau Céleste* qui est une dissolution de ce sel dans l'eau.

*Acétates de cuivre.*— On emploie en médecine l'acétate neutre ou verdet cristallisé et l'acétate bibasique ou verdet de Montpellier.

L'acétate neutre n'est jamais prescrit. Il a les mêmes propriétés thérapeutiques que le sulfate, mais il est plus actif et absorbé beaucoup plus vite.

L'acétate bibasique est très employé comme escharotique, soit en poudre, soit incorporé dans un corps gras.

Il est la base de l'emplâtre dit cire verte. Mêlé à l'on-

guent basilicum, il est employé pour le pansement des ulcères vénériens indolents.

Dans la médecine vétérinaire, on emploie comme détersif le *Miel escharotique* appelé improprement *Onguent aegypsiac* qu'on prépare de la manière suivante. Prendre :

| | |
|---|---|
| Miel . . . . . | 280 |
| Vinaigre. . . . . | 140 |
| Verdet porphyrisé. . . . . | 100 |

Mélanger dans une grande bassine en cuivre et chauffer en remuant continuellement jusqu'à ce que la masse acquière une couleur rouge et la consistance du miel.

Au bout d'un certain temps, il se sépare en deux couches ; par conséquent, au moment de l'emploi, il faut agiter pour rétablir l'uniformité de la masse.

D'après M. Henry, cet onguent contient : du miel caramélisé, du cuivre réduit, un peu d'acétate de cuivre, et le résidu du vinaigre à demi altéré.

Enfin, je citerai le collyre de Lanfranc, qui est employé contre les ulcères fongueux.

## CHAPITRE II.

### TOXICOLOGIE.

Le cuivre et ses combinaisons ont toujours été considérés comme des substances toxiques. Plusieurs médecins tels que: Portal, Wildberg, Pyl, ont, en effet, décrits des empoisonnements par le vert-de-gris. Drouard et Orfila ont obtenu la mort d'un chien au bout de quelques heures par l'administration de 0 gr. 60 c. d'acétate de cuivre, et M. Mitscherlich a obtenu le même résultat en faisant ingérer à des lapins une dose assez forte de sulfate ou d'acétate de cuivre.

Appliqué à l'extérieur, les sels de cuivre, d'après Orfila et Smith, ne seraient pas vénéneux; car plusieurs expériences faites par ces savants, leur ont toujours donné un résultat négatif; ils n'ont, en effet, jamais obtenu de réaction mortelle en répandant une dose assez forte d'acétate ou de sulfate de cuivre sur une blessure.

Mitscherlich, au contraire, a obtenu des résultats tout-à-fait opposés, car un lapin est mort après 4 heures qu'on eut appliqué 4 gr. d'acétate de cuivre en poudre fine sur une blessure du tissu cellulaire d'une jambe de derrière.

Depuis quelques années, la toxicité du cuivre et de ses sels est fort contestée.

M. Schubarth, ayant administré à un chien une dose assez forte de sulfate de cuivre, n'a pas obtenu d'effet mortel.

M. le Dr Galippe, dans une thèse soutenue en 1876, nie énergiquement la toxicité des sels de cuivre. A l'appui de sa thèse, il cite de nombreuses expériences qu'il a effectuées

sur des chiens auxquels il a administré une dose variable d'un sel de cuivre; il y a eu toujours des vomissements violents, du frisson, de la faiblesse, mais jamais réaction mortelle. Ces observations sont très intéressantes et sont du plus haut intérêt pour la médecine médico-légale; cependant, jusqu'à ce que de nouvelles expériences viennent confirmer les résultats obtenus par M. Galippe, nous considérerons les sels de cuivre comme toxiques.

Les empoisonnements occasionnés par les composés cuivreux sont très nombreux. Ils sont généralement accidentels, parce que la saveur et la couleur de ces sels s'opposent à ce qu'on les emploie dans des vues criminelles.

A l'état métallique ou à l'état de laiton, le cuivre n'est pas vénéneux, parce qu'il n'est pas dissout dans l'estomac et traverse sans altération le canal intestinal; on le retrouve dans les excréments un peu noirci, ce qui dépend d'une combinaison superficielle avec le soufre.

Les sels de cuivre que l'on rencontre le plus souvent comme agents d'empoisonnement, sont: le sulfate, l'hydrocarbonate et le sous-acétate, ces deux derniers sont généralement confondus sous le nom de vert-de-gris.

Dans certains cas, les accidents d'empoisonnement résultent du séjour d'aliments acides ou gras dans des vases de cuivre mal étamés ou de leur contact avec certains ustensiles de cuisine. D'autres fois ils peuvent aussi être occasionnés par des bonbons, des papiers peints en vert ou en bleu, par des sels de cuivre.

Dans d'autres cas, les substances alimentaires sont l'objet de coupables falsifications. C'est ainsi qu'on a vu des industriels ajouter du vert-de-gris à des conserves végétales, cornichons, etc., pour leur donner une coloration verte plus foncée et plus agréable. On a été jusqu'à teindre des huîtres avec du verdet pour leur donner l'aspect des huîtres de

Marennes. Divers liquoristes ont ajouté du verdet à leurs prunes pour leur donner une belle couleur verte. Enfin, M. Derheims a rapporté un cas d'empoisonnement par de la liqueur d'absinthe, colorée avec du vitriol bleu. Des boulangers ont aussi ajouté au pain du sulfate de cuivre pour lui donner plus de blancheur et augmenter son poids, en faisant absorber à la pâte une plus grande quantité d'eau.

Les poussières de cuivre peuvent agir sur la santé des ouvriers chaudronniers, mécaniciens, ajusteurs, découpeurs de vieux bronze, fondeurs, etc., et donner lieu ainsi à des accidents d'empoisonnement lent (voir ci-dessous les observations de MM. Houlès et Pietro Santa sur ce mode d'empoisonnement).

Dans l'empoisonnement aigu, l'apparition des premiers symptômes est très rapide, surtout s'il s'agit du vert-de-gris. Dès le début, il se produit des vomissements violents, toujours accompagnés de coliques atroces, de déjections alvines répétées, parfois glaireuses, rarement sanguinolentes.

La saveur du cuivre est persistante et inspire au malade une telle horreur, que la seule vue d'un objet de cuivre ramène les nausées. Le pouls est petit, la tête douloureuse, les vomissements ne cessent pas. Les urines se suppriment, le ventre est dur, ballonné et sensible à la pression. Enfin, des sueurs froides, des vertiges, des syncopes, des convulsions annoncent et précèdent la mort, qui, d'après Delaporte et Portal, peut arriver en quelques heures si la dose est assez forte.

Cependant, cette forme d'empoisonnement se termine rarement par la mort, parce que le poison est rejeté presque en totalité avec les vomissements qui surviennent presque immédiatement après son ingestion.

Diverses substances ont été proposées comme contre-poisons. Les unes, comme le sucre, le miel, les sulfures alcalins, etc.,

sont peu efficaces, d'autres comme la limaille de fer et de zinc ne pénètrent pas dans les capillaires.

Le meilleur est le ferro-cyanure de potassium qui précipite instantanément les sels de cuivre, et qu'on peut administrer sans crainte à doses considérables, parce qu'il n'est nullement vénéneux. Cette substance étant assez rare dans le commerce, on lui substitue le lait ou l'albumine des œufs qui précipitent les sels de cuivre à l'état d'un coagulum insoluble et inactif.

La forme d'empoisonnement lent est vivement réfutée par MM. Houlès et de Piétra Santa, qui ont fait de très intéressantes observations sur une population industrielle du Tarn (Durfort), travaillant continuellement le cuivre. Ils n'ont remarqué aucun phénomène morbide caractéristique, ni aucune maladie spéciale ou professionnelle, pouvant se rapporter directement à l'inspiration de ces particules métalliques. L'imprégnation de l'organisme par le cuivre s'est manifestée, à l'intérieur, par une coloration de la peau, de la barbe et des cheveux: à l'intérieur, par la présence du cuivre décelé par l'analyse chimique, dans les sécrétions urinaires et cutanées, et après décès dans le système osseux. Ils en ont tiré les conclusions suivantes: qu'un individu peut vivre dans une atmosphère chargée de poussière de cuivre sans altération appréciable de la santé et que la colique de cuivre décrite par plusieurs médecins n'existe pas.

Les lésions anatomiques occasionnées par les sels de cuivre ne sont pas constantes, généralement la membrane gastro-intestinale est rouge, enflammée; quelquefois l'intestin offre une teinte bleu-verdâtre résistant au lavage.

*Recherches.* — Il faut d'abord examiner avec le plus grand soin l'intérieur de l'estomac et de l'intestin, afin d'y retrouver des parcelles bleues ou vertes du composé isolé. On pro-

cède ensuite à la destruction des matières organiques, généralement on emploie l'acide sulfurique concentré.

On dessèche les matières convenablement divisées, et on les mélange avec un cinquième de leur poids d'acide sulfurique concentré. On chauffe au bain de sable jusqu'à transformation complète des matières en un charbon très sec et très friable. Le charbon refroidi est réduit en poudre fine et traité par l'acide nitrique concentré à la température du bain-marie. La bouillie liquide est alors étendue d'eau distillée et jetée sur un filtre de papier Berzélius où elle est lavée jusqu'à épuisement. On évapore tous les liquides à siccité et l'on calcine le résidu jusqu'à disparition complète de toute vapeur acide. Le produit calciné est alors redissous dans une très petite quantité d'acide azotique étendu et pur. On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation et on laisse reposer pendant 24 heures. On sépare le dépôt par filtration et on le lave avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré. On le dessèche et on le dissout dans l'eau régale. On évapore au bain-marie pour chasser l'excès d'acide, on ajoute un léger excès d'ammoniaque et l'on filtre. La liqueur passe colorée en bleu pour peu qu'elle contienne du cuivre. Quoi qu'il en soit, on l'évapore à siccité et le résidu est redissous dans quelques gouttes d'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique. C'est sur cette solution qu'on effectue les réactions des sels de cuivre citées ci-dessous.

On pourrait aussi détruire les matières avec le carbonate de soude, ou bien encore sans addition d'aucune substance; dans ce dernier cas, il faut surveiller davantage l'opération, attendu que le boursoufflement est très considérable au début.

Le procédé suivant donne aussi de bons résultats. Les matières sont détruites par l'acide sulfurique concentré. Le charbon sec qui en résulte, traité par l'acide nitrique, puis délayé dans l'eau, est épuisé sur un filtre. Les liqueurs sont

réunies et précipitées par un grand excès de potasse caustique. Le dépôt lavé complètement, est mis à bouillir pendant une demi-heure ou une heure avec une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque pur. Le bioxyde de cuivre précipité se dissout à la longue complètement dans le sel ammoniacal. La liqueur filtrée, acidulée légèrement par l'acide chlorhydrique, est mise en contact avec une lame de fer bien polie qui précipite tout le cuivre à l'état métallique.

La recherche du cuivre dans les aliments ou dans les corps solides tels que le pain, les prunes à l'eau-de-vie, les cornichons, etc., sont de préférence carbonisés par l'acide sulfurique, puis traités par l'acide azotique comme dans le premier procédé. Les liquides, tels que eau-de-vie, absinthe, etc., sont préalablement évaporés au bain-marie. Le résidu peut être ensuite simplement traité par un excès d'eau régale qui suffit à détruire la petite quantité de matière organique et à dissoudre le sel de cuivre qu'elle renferme.

### RÉACTIONS DES SELS CUIVRIQUES.

Les sels cuivreux se réduisant dans la pratique au chlorure cuivreux, je ne décrirai que les réactions des sels cuivriques.

Ces derniers sont bleus ou verts, d'une saveur métallique et très désagréable.

*L'Hydrogène sulfuré* donne un précipité noir de sulfure insoluble dans les sulfures de potassium et de sodium, un peu soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, entièrement soluble dans l'acide nitrique bouillant et le cyanure de potassium. Il est très altérable et se convertit à l'air humide en sulfate de cuivre. Aussi faut-il laver le précipité de sulfure de cuivre avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

*Les sulfures alcalins et le sulfhydrate d'ammoniaque* agissent de même.

*La potasse et la soude* donnent un précipité bleu clair d'hydrate ($Cu\ O^2H^2$) insoluble dans excès. Le précipité noircit par l'ébullition. (La réaction n'a pas lieu en présence de certaines matières organiques: glucose, acide tartrique, albumine, etc.) Dans ce cas, il se développe une coloration bleue très intense.

*L'ammoniaque* en petite quantité donne dans les liqueurs neutres un précipité bleu verdâtre, soluble dans excès, en donnant une coloration bleue magnifique ; dans les liqueurs acides le précipité primitif ne se forme pas.

*Les carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque* agissent comme leurs bases correspondantes.

*Le cyanure de potassium* donne un précipité jaune verdâtre soluble dans excès.

*Le ferrocyanure de potassium* donne un précipité brun marron de ferro-cyanure de cuivre ($Cu^2FlCy^6$) insoluble dans les acides faibles, il est décomposé par la potasse. Dans les liqueurs très étendues, il donne une coloration rouge (réaction sensible).

*Le ferricyanure de potassium* donne un précipité jaune verdâtre.

*La teinture de résine de Gaïac*, additionnée *d'acide cyanhydrique*, donne une belle coloration bleue (réaction très sensible).

*Une lame de fer, une aiguille* plongées dans une solution acidulée d'un sel de cuivre, se recouvrent d'un dépôt rouge.

Au chalumeau, avec le borax ou le sel de phosphore, ils donnent: à la flamme oxydante, des perles vertes à chaud et bleues à froid; à la flamme réductrice, des perles qui deviennent rouges et opaques par le refroidissement.

Les sels de cuivre colorent la flamme en vert.

### DOSAGE DU CUIVRE.

Le cuivre est généralement dosé à l'état de sulfure cuivreux. Voici la manière d'opérer:

On porte la liqueur à l'ébullition et l'on fait passer dans la liqueur neutre, alcaline ou en tout cas très faiblement acide, un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la précipitation soit complète, ce que l'on reconnaît à ce que la liqueur est entièrement décolorée. On laisse déposer le précipité et l'on jette d'abord sur le filtre la liqueur limpide, puis le précipité qu'on lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que le liquide ne noircisse plus le papier de plomb. On le dessèche à l'étuve, on le détache du filtre qu'on incinère dans une petite capsule en porcelaine ; on ajoute le précipité aux cendres obtenues, on saupoudre le tout d'une petite quantité de soufre et on chauffe tant que la vapeur du soufre vient brûler sur le pourtour de la capsule. Le précipité de sulfure cuivrique s'est transformé en sulfure cuivreux par la calcination. L'augmentation de poids de la capsule préalablement tarée, diminué du poids des cendres du filtre (0 gr., 003), étant P, la quantité de cuivre est $\frac{127}{159}$ P.

LIQUEUR CUPRO-POTASSIQUE.

Pour l'obtenir, on dissout 34 gr. 64 de sulfate de cuivre pur dans 200 centimètres cubes d'eau environ ; d'autre part, on dissout 175 gr. de tartrate de potasse et de soude dans 600 centimètres cubes d'une dissolution de soude de densité 1,12 (la dissolution de soude peut être obtenue en dissolvant 80 gr. de soude fondue et portant à 600 centimètres cubes). On verse peu à peu la dissolution de sulfate de cuivre et l'on porte le tout à 1000 centimètres cubes. 10 centimètres cubes de cette solution renferment 0 gr. 05 de glucose.

Au bout d'un certain temps, cette solution change de titre, et ce n'est qu'après avoir été conservée 3 ou 4 mois dans l'obscurité, qu'elle peut être utilement et définitivement dosée.

Pour cela on dissout 4 gr. 75 de sucre candi sec et pur dans 200 centimètres cubes d'eau et on les intervertit par ébullition avec 1 à 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On maintient la solution pendant 8 à 10 minutes, à 60 ou 80°; puis on sature par la potasse et l'on fait de cette liqueur 500 centimètres cubes. Cette solution contient 10 milligr. de sucre interverti par centimètre cube.

La liqueur cupro-potassique est généralement employée dans les laboratoires et les officines pour le dosage de la glucose dans les urines ou de la lactose dans le lait.

Pour éviter le titrage préalable de la liqueur cupro-potassique, on a proposé les solutions suivantes :

1° *Liqueur de violette.* — On la prépare en faisant dissoudre d'une part, 260 gr. de sel de seignette (tartrate double de potassium et de sodium) dans 200 gr. d'eau distillée et ajoutant 500 gr. de lessive de soude à 24° Baumé; et d'autre

part 34 gr. 66 de sulfate de cuivre cristallisé dans 140 gr. d'eau ; on mêle les deux solutions en versant la seconde dans la première, on agite et on complète 1 litre à la température de 15°.

2° *Liqueur de M. Boussingault.* — On l'obtient en prenant:

1° Sulfate de cuivre cristallisé 40 gr.

et faisant dissoudre dans 200 cent. cubes d'eau distillée.

2° Tartrate neutre de potassium.. 160 gr.

Soude caustique sèche..... 130 gr.

faisant dissoudre dans 600 cent. cubes d'eau, mêlant et complétant 1 litre : on fait bouillir quelques minutes après la préparation.

Cette dernière liqueur est inaltérable et ne dépose pas spontanément d'oxydule de cuivre.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
*Le Recteur de l'Académie,*
Membre correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

Vu :
*Pour le Directeur de l'École,*
*Le Professeur délégué,*
J.-E. PLANCHON.

## LISTE DES PRÉPARATIONS.

---

Oxyde cuivrique.

Chlorure cuivreux.

Sulfate de cuivre purifié.

Arsénite de cuivre.

Pierre divine.

Onguent aegyptiac.

Nitrate de cuivre.

Acétate de cuivre.

Carbonate de cuivre.

---